I. Über die Halochromie von methoxylierten Triphenylmethanderivaten und verwandten Verbindungen.

II. Zur Kenntnis der Fluoresceinäther.

:: INAUGURAL-DISSERTATION ::
zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Philosophischen Fakultät der
Universität Leipzig

vorgelegt von

Fritz Chemnitius
aus Erfurt.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Halle (Saale)
Buchdruckerei Heinrich John
1916.

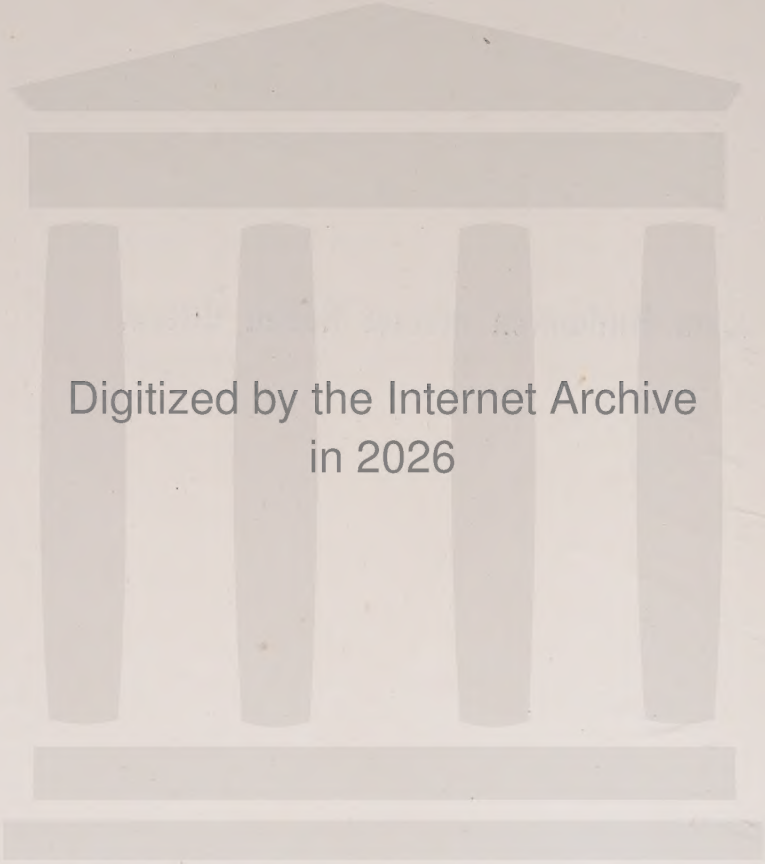
Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Paal.

Leipzig, den 23. Mai 1916.

Der Prokanzellar.
G. Herglotz.

Dem Andenken meiner lieben Eltern.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545814_0082

Nachstehende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch

für die Anregung zu dieser Arbeit ebenso wie für die mir stets zuteil gewordene Unterstützung und das mir bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Inhaltsangabe.

Seite

I. Über die Halochromie von methoxylierten Triphenylmethanderivaten und verwandten Verbindungen 9

A. Allgemeiner Teil 11

Einleitung 11

1. Kondensation aromatischer Aldehyde mit verschiedenen Phenoläthern 12
2. Kondensation von Acetophenon mit Phenoläthern 14
3. Kondensationsversuche anderer Aldehyde und Ketone mit Phenoläthern 18
4. Näheres über die Halochromie der methoxylierten Triphenylmethane 19
5. Optisches über die Natur der Halochromie und den Effekt der Methoxylgruppen . 21

B. Experimenteller Teil 28

1. 4, 4′ Dimethoxytriphenylmethan 28
2. 3, 4, 3′, 4′ Tetramethoxytriphenylmethan . 29
3. 3, 4, 3′, 4′ Tetramethoxytriphenylmethan-4″, 5″-methylenäther 29
4. 4, 4′ Dimethoxytriphenyläthan 30
5. Dimethoxydiphenylmethylinden 30
6. Mono-Brom-Dimethoxydiphenylmethylinden 31
7. Kondensationsversuche verschiedener Aldehyde und Ketone mit Phenoläthern . 32
8. Perchlorate der Kondensationsprodukte . 32

II. Zur Kenntnis der Fluoresceinäther 35
1. Über die zwei Formen des chinoiden Fluoresceindimethyläthers 37
2. Ursache der Verschiedenheit der beiden Formen 40
3. Über die Oxoniumsalze der Fluoresceinäther 42
4. Chlorid des Fluoresceintrimethyläthers . 43

I.

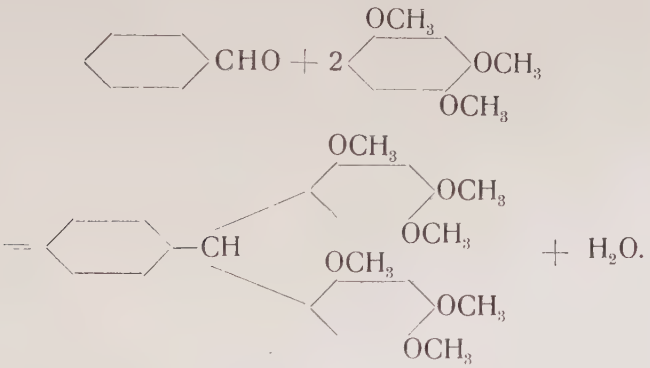
Ueber die Halochromie von methoxylierten Triphenylmethanderivaten und verwandten Verbindungen.

A. Allgemeiner Teil.

Einleitung.

Wie T. Széki[1]) gezeigt hat, lösen sich gewisse farblose methoxylierte Derivate des Triphenylmethans in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiver rotgelber bis violettroter Farbe und werden aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert gefällt. Hergestellt werden diese Körper durch Kondensation aromatischer Aldehyde mit Oxyhydrochinontrimethyläther. Aus Benzaldehyd erhält man z. B.

2, 4, 5, 2′, 4′, 5′ Hexamethoxytriphenylmethan



Da ein Karbinol nicht vorliegt, kann die Bildung dieser violettroten Lösung in Schwefelsäure nicht auf eine chinoide Umlagerung durch letztere zurückgeführt werden;

[1]) Berl. Ber. **44**, 1476 (1911).

und da der Körper aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser unverändert ausfällt, so kann nur jene merkwürdige Erscheinung in Betracht kommen, für die v. Baeyer den Namen „Halochromie“ einführte. Es ist das die Eigenschaft, daß farblose oder schwach gefärbte Stoffe sich mit Säuren zu gefärbten Salzen verbinden können, ohne daß dabei eine chromophore Gruppe, wie z. B. die chinoide, mitwirkt.

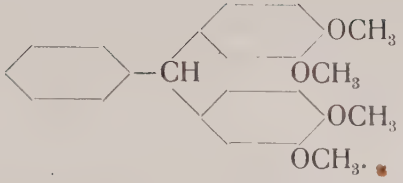
Diese Verhältnisse bei den methoxylierten Triphenylmethanderivaten chemisch und optisch eingehender zu untersuchen, war der Zweck der vorliegenden Arbeit.

1. Kondensation aromatischer Aldehyde mit verschiedenen Phenoläthern.

Alle von Széki dargestellten Körper enthalten mindestens sechs Methoxylgruppen, da sie stets durch Kondensation eines Aldehyds mit 2 Mol Oxyhydrochinontrimethyläther erhalten worden waren. Es lag nun nahe, sowohl isomere Verbindungen als auch solche mit einer geringeren Zahl von Methoxylgruppen zu untersuchen.

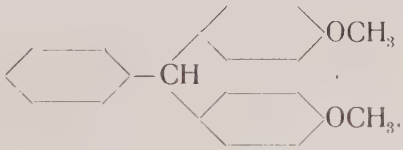
Zu diesem Zwecke wurde zunächst der isomere Pyrogalloltrimethyläther mit Benzaldehyd kondensiert. Das entstandene Produkt konnte zwar nicht in krystallisierter Form erhalten werden, zeigte aber doch eine ausgesprochen tiefrote Halochromie mit konzentrierter Schwefelsäure, die durch Wasserzusatz wieder verschwand.

Besser gelingt die Kondensation von Veratrol (Brenzkatechindimethyläther) mit Benzaldehyd zu 3, 4, 3′, 4′, Tetramethoxytriphenylmethan



Das gut kristallisierende Produkt löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit einer feuerroten Farbe und konnte aus dieser Lösung durch Wasser unverändert gefällt werden.

Etwas anders verhielt sich das durch Kondensation von Anisol und Benzaldehyd entstandene 4,4'Dimethoxytriphenylmethan



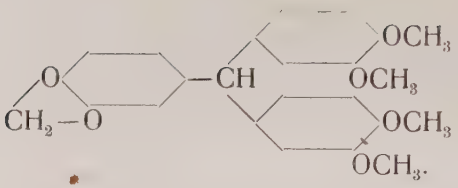
Die bereits von v. Baeyer[1]) hergestellte Verbindung zeigte zwar auch eine starke rote Halochromie in konzentrierter Schwefelsäure, war aber durch Wasser aus dieser Lösung nicht wieder unverändert regenerierbar, sondern schied sich als Öl aus, wahrscheinlich aber nur infolge einer sehr geringen Zersetzung.

Piperonal an Stelle von Benzaldehyd gibt analoge Kondensationsprodukte. Mit Pyrogalloltrimethyläther wurde wieder nur ein Öl erhalten, das jedoch in konzentrierter Schwefelsäure violettrote Halochromie hervorrief.

Dagegen kristallisierte sehr leicht der aus Veratrol und Piperonal entstehende 3, 4, 3', 4' Tetramethoxytriphenylmethan-4'', 5''-methylenäther

---

[1]) Berl. Ber. **35**, 1201 (1902).

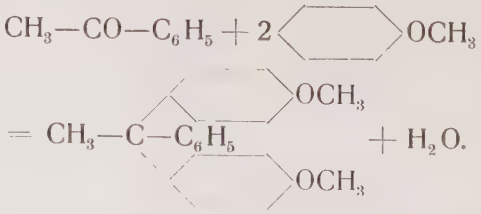


Aus seiner intensiv violettroten schwefelsauren Lösung ließ sich der ursprüngliche Körper durch Wasserzusatz wieder fällen.

Um festzustellen, ob etwa das bewegliche, reaktionsfähige Methan-Wasserstoffatom dieser Triphenylmethanderivate an der Halochromie beteiligt sei, wurde dieses Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe substituiert, also methoxylierte Derivate des Triphenyläthans untersucht. Einige entstehen, was noch nicht bekannt war, durch

2. Kondensation von Acetophenon mit Phenoläthern.

So erhält man aus Anisol und Acetophenon mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure 4, 4′ Dimethoxytriphenyläthan



Auch dieses Anisolderivat löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe und kann durch Wasser daraus unverändert gefällt werden. Dadurch ist nachgewiesen worden, daß das Triphenylmethan-Wasserstoffatom für die Halochromie unwesentlich ist.

Auffallenderweise kondensiert sich aber Veratrol mit Acetophenon in anderer Weise als Anisol. Das gut kristallisierbare Produkt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure zwar auch unter tiefroter Färbung und kann durch Wasserzusatz unverändert regeneriert werden, unterscheidet sich aber schon dadurch von allen übrigen Kondensationsprodukten, daß es, entsprechend der empirischen Formel $C_{24}H_{22}O_2$, aus 2 Mol Acetophenon und nur 1 Mol Veratrol im Sinne der Gleichung:

$$C_8H_{10}O_2 + 2\,C_8H_8O = C_{24}H_{22}O_2 + 2\,H_2O$$

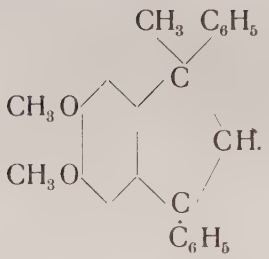
entstanden ist. Hierbei wird wohl zunächst das Acetophenon zu Dypnon

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!\rangle\, C = CH{-}CO{-}C_6H_5$$

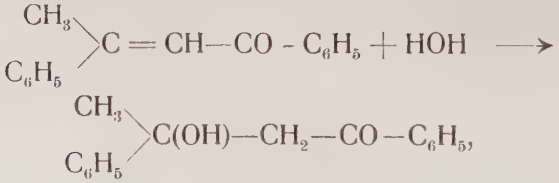
kondensiert; denn auch dieses liefert mit Veratrol dasselbe Kondensationsprodukt nach der Gleichung:

$$C_8H_{10}O_2 + C_{16}H_{14}O = C_{24}H_{22}O_2 + H_2O.$$

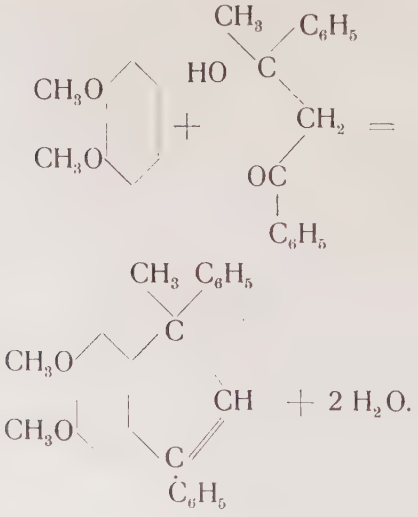
Dieser Körper verhält sich trotz seiner Halochromie von allen methoxylierten Triphenylmethanderivaten gegen Brom wesentlich verschieden; denn während diese gegen Brom fast indifferent sind, wird er selbst bei tiefen Temperaturen dadurch sofort unter Bromwasserstoff-Entwicklung in ein Substitutionsprodukt von der Formel $C_{24}H_{21}O_2Br$ verwandelt, welches sich übrigens auch in Schwefelsäure tiefrot löst und durch Wasser unverändert gefällt wird. Da das Verhalten gegenüber Brom auf eine Doppelbindung, wie sie im Inden vorhanden ist, hinweist, so ist das Kondensationsprodukt von 2 Mol Acetophenon oder 1 Mol Dypnon mit 1 Mol Veratrol wahrscheinlich Dimethoxydiphenylmethylinden



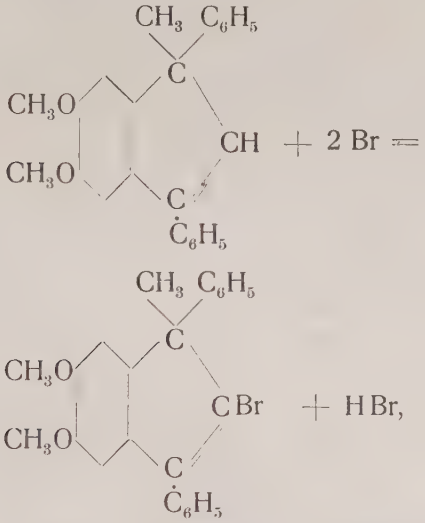
Am einfachsten kann man dessen Bildung formulieren, wenn man annimmt, daß das primär aus Acetophenon entstandene Dypnon in konzentrierter Schwefelsäure durch Anlagerung von HOH (oder eigentlich HSO_4H) in ein Keto-Enol übergeht,



das sich nunmehr mit Veratrol folgendermaßen kondensiert:

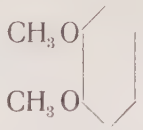


Die Bromsubstitution würde sich dann im Sinne der folgenden Gleichung vollziehen,

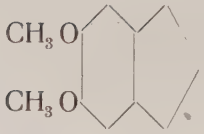


da ja auch im Inden durch Brom die Wasserstoffatome seiner zwei CH-Gruppen sehr leicht substituiert werden.

Daß das Veratrol sich mit Acetophenon anders kondensiert als mit Anisol, also nicht aus 2 Mol Veratrol und 1 Mol Acetophenon ein Triphenylmethanderivat, sondern aus 1 Mol Veratrol und 2 Mol Acetophenon ein Indenderivat erzeugt, dürfte wohl damit zusammenhängen, daß von derartigen Kondensationen nur die zum Methoxyl in p-Stellung befindlichen Wasserstoffatome betroffen werden. Da nun im Veratrol, im Gegensatz zum Anisol,



zwei solcher Wasserstoffatome vorhanden sind, wird auch nur dieses zu einem Inden-Ring



führen können, in dem diese zwei Wasserstoffatome durch Kondensation entfernt worden sind.

3. Kondensationsversuche anderer Aldehyde und Ketone mit Phenoläthern.

Die bisherigen Kondensationen waren nur mit aromatischen Aldehyden vorgenommen worden; es lag daher nahe, sie auch auf aliphatische Aldehyde und Ketone auszudehnen. Jedoch waren die Ergebnisse nicht zufriedenstellend.

Aus Formaldehyd und Veratrol wurde zwar mit Hilfe von Salzsäure ein gut kristallisierter Körper erhalten, doch zeigte er mit konzentrierter Schwefelsäure erst nach einiger Zeit schwache Halochromie, ohne sich merklich dabei zu lösen. Da er infolgedessen für die vorliegende Arbeit ohne Interesse war, wurde er nicht näher untersucht.

Das aus Acetaldehyd und Veratrol gewonnene Produkt bildete eine Schmiere, die sich nicht reinigen ließ.

Nicht kristallisierende Kondensationsprodukte, die aber stets rote Halochromie mit konzentrierter Schwefelsäure zeigten, wurden teils mittels konzentrierter Schwefelsäure, teils mittels konzentrierter Salzsäure aus folgenden Komponenten gewonnen:

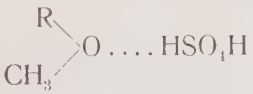
Acetophenon — Hydrochinondimethyläther
Acetophenon — Resorcindimethyläther
Benzophenon — Anisol
Benzophenon — Veratrol.

Dagegen ließen sich aus folgenden Stoffpaaren überhaupt keine definierten Kondensationsprodukte erhalten:

Aceton — Anisol
Aceton — Veratrol
Mesityloxyd — Anisol
Mesityloxyd — Veratrol
Mesityloxyd — Pyrogalloltrimethyläther.

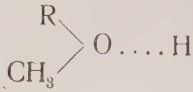
4. Näheres über die Halochromie der methoxylierten Triphenylmethane.

Am deutlichsten tritt die Halochromie stets durch konzentrierte Schwefelsäure in Erscheinung. Fast sämtliche hier aufgezählten Kondensationsprodukte konnten wie die von Széki dargestellten Triphenylmethanderivate aus ihren schwefelsauren Lösungen auch nach Verlauf von 24 Stunden durch Wasserzusatz unverändert gefällt werden, ohne daß sich aus den Lösungen durch Äther noch andere organische Substanzen extrahieren ließen. Allerdings war das auch zu erwarten, da die Kondensationen ja zum großen Teil mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt worden waren. Eine Ausnahme bildet, wie schon erwähnt, das 4, 4′ Dimethoxytriphenylmethan, das auf diese Weise nur als Öl abgeschieden wurde, was aber wahrscheinlich auf der an und für sich sehr geringen Kristallisationsfähigkeit des Körpers beruht. Ähnlich abweichend wird auch das 4, 4′, 4″ Trimethoxytriphenylmethan durch Schwefelsäure weitgehend partiell zersetzt, wie Herr Thomas nach seiner noch nicht veröffentlichten Arbeit fand. In allen diesen schwefelsauren Lösungen sind zweifellos Oxoniumsulfate von der Formel



anzunehmen.

Ein ähnliches Verhalten zeigen diese Kondensationsprodukte, wie vorauszusehen, auch gegen Überchlorsäure, von der allerdings nur eine 70 %ige Lösung angewandt wurde. 4, 4′ Dimethoxytriphenylmethan, 3, 4, 3′, 4′ Tetramethoxytriphenylmethan sowie 3, 4, 3′, 4′ Tetramethoxytriphenylmethan-4″, 5″-methylenäther lösen sich in 70%iger Überchlorsäure mit ähnlich intensiver, aber mehr violetter Farbe wie in konzentrierter Schwefelsäure, enthalten also in diesen Lösungen die analogen Perchlorate



Während aber aus allen schwefelsauren Lösungen und auch aus fast allen Überchlorsäurelösungen durch Wasser diese Stoffe unverändert wieder ausfallen, scheidet sich aus der Überchlorsäurelösung des 3, 4, 3′, 4′ Tetramethoxytriphenylmethan- 4″, 5″-methylenäthers durch Wasser ein blauvioletter Niederschlag aus, der als ein sehr basisches Perchlorat von der Formel

$$(C_{24}H_{24}O_6)_{10-12} \cdot HClO_4$$

anzusehen ist. Wahrscheinlich ist die große Zahl der sauerstoffhaltigen Gruppen in diesem sauerstoffreichsten Triphenylmethanderivat die Ursache davon, daß hier ein festes, allerdings sehr stark basisches Perchlorat wenigstens isoliert werden kann, das wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser vor der totalen Hydrolyse geschützt wird. Wie später ausführlicher berichtet wird, konnten auf andere Weise dergleichen Perchlorate in fester Form nicht erhalten werden.

4, 4′ Dimethoxytriphenyläthan und Dimethoxydiphenylmethylinden reagieren mit 70 %iger Überchlorsäure überhaupt nicht.

Durch Chlorwasserstoffgas werden die Chloroformlösungen dieser Kondensationsprodukte kaum dunkler; rauchende Salzsäure läßt sie unverändert.

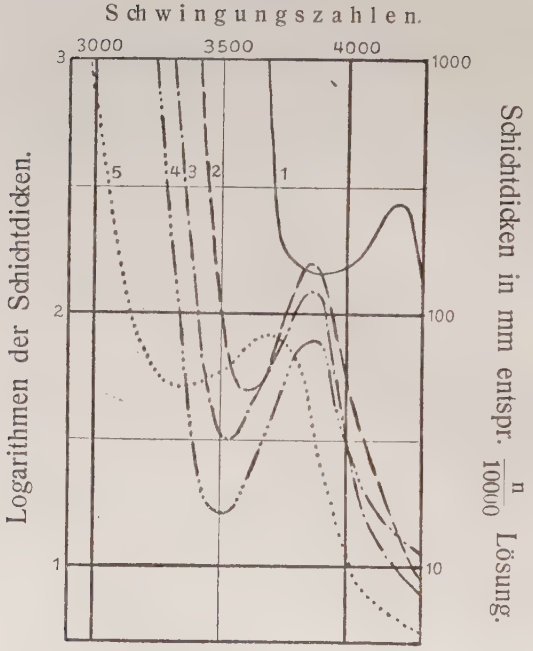
Zinntetrachlorid löst die von mir hergestellten Kondensationsprodukte nicht unter Halochromie, wohl aber die von Széki dargestellten, methoxylreichsten mit intensiv dunkelblauer Farbe.

5. Optisches über die Natur der Halochromie und den Effekt der Methoxylgruppen.

Daß Methoxyl unter allen Umständen „auxochrom" wirkt, zeigt sich bereits bei der Absorption der farblosen freien methoxylierten Triphenylmethanderivate in indifferenten Lösungen. Denn diese absorbieren im Ultraviolett stärker als Triphenylmethan, und um so mehr, je zahlreicher diese auxochromen Methoxyl-Gruppen sind, bleiben aber immer optisch einander sehr ähnlich. In Schwefelsäure wird die Absorption ganz außerordentlich verstärkt und vollkommen verändert, denn diese Oxoniumsulfate gehören, obgleich sie keine chinoide Gruppe enthalten, zu den stärkst absorbierenden Stoffen, die überhaupt bekannt sind. Die Einzelheiten der optischen Untersuchung, die nach der Methode von Hartley-Baly mit dem Quarzspektrographen geschah, ergeben sich aus folgenden Tafeln.

Tafel I. Alle Methoxy-Triphenylmethanderivate zeigen gleich dem Triphenylmethan im äußeren Ultraviolett ein einfaches Band, dessen Boden in 0,0001 n Lösung bei etwa $\frac{1}{\lambda} = 3500 - 3600$ liegt. Am stärksten wird die Absorption durch das erste Methoxyl verschoben und verändert, weitere OCH_3- und $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!CH_2$-Gruppen verstärken mit zunehmender Zahl noch das Band.

Tafel I.

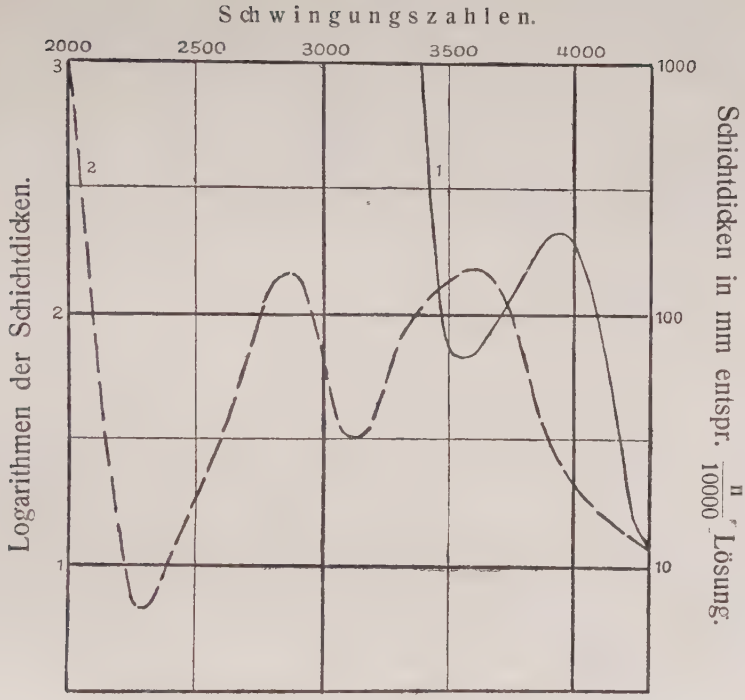


1 ——— Triphenylmethan.
2 — — — 4, 4′ Dimethoxytriphenylmethan.
3 —.—.— 3, 4, 3′, 4′ Tetramethoxytriphenylmethan.
4 —...— 3, 4, 3′, 4′ Tetramethoxytriphenylmethan-4″, 5″-methylenäther.
5 ..... Dimethoxydiphenylmethylinden.
Sämtlich in Alkohol.

Abweichend und viel stärker absorbiert, wie zu erwarten, das Dimethoxydiphenylmethylinden.

Tafel II zeigt die Absorption des 4, 4′ Dimethoxytriphenyläthans sowohl in Alkohol und in konzentrierter Schwefelsäure und damit die enorme Verstärkung und Veränderung der Absorption in letzterem Medium. Das sehr tiefe und breite Band, das durch die Bildung von Oxoniumsulfat entstanden ist, reicht weit in das sichtbare Spektrum.

Tafel II.

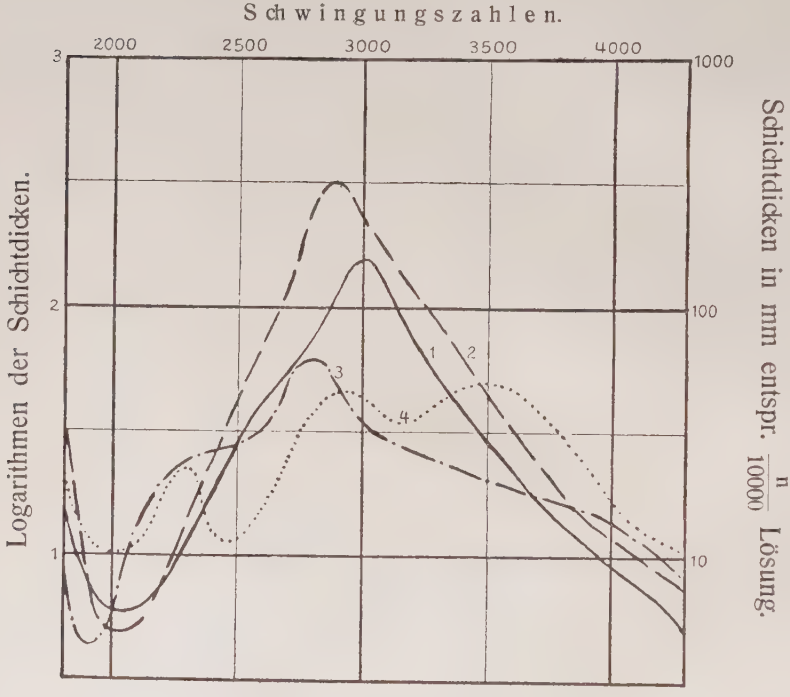


4, 4' Dimethoxytriphenyläthan.
1 ——— in Alkohol.
2 — — — in konzentrierter Schwefelsäure.

Tafel III. In konzentrierter Schwefelsäure, also bei den Oxoniumsulfaten, machen sich ähnliche Einflüsse der Methoxylgruppe geltend wie auf Tafel I in Alkohol bei den unverändert gelösten Muttersubstanzen. Das tiefe Farbband, das sich auch hier bis in das sichtbare Spektrum erstreckt, ist ebenfalls bei allen Körpern ähnlich; die Absorption wird auch hier durch Zunahme der auxochromen Gruppen verstärkt. Dementsprechend vertieft sich die Farbe der schwefelsauren Lösungen mit zunehmender

Zahl der Methoxylgruppen; so ist z. B. die Halochromiefarbe des 4, 4′ Dimethoxytriphenylmethans ziemlich hellrot, die des 3, 4, 3′, 4′ Tetramethoxytriphenylmethan-4″, 5″-methylenäthers aber tief dunkel violettrot.

Tafel III.

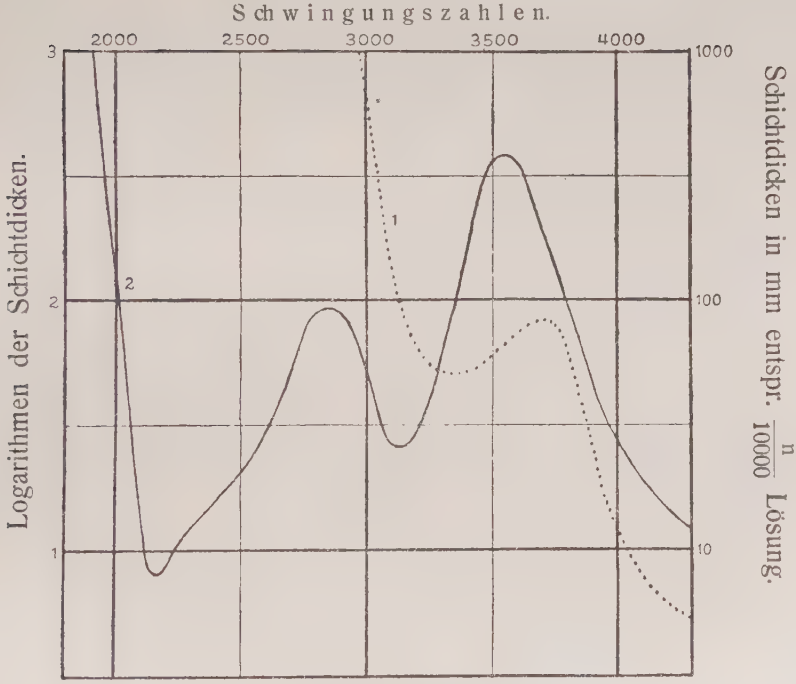


1 ——— 4, 4′ Dimethoxytriphenylmethan.
2 — — — 3, 4, 3′, 4′ Tetramethoxytriphenylmethan.
3 — . — . 3, 4, 3′, 4′ Tetramethoxytriphenylmethan-4″, 5″-methylenäther.
4 ..... 2, 4, 5, 2′, 4′, 5′ Hexamethoxytriphenylmethan.
Sämtlich in konzentrierter Schwefelsäure.

Tafel IV. Das Indenderivat weist in konzentrierter Schwefelsäure ein ähnliches Band auf wie die Triphenylmethanderivate, weicht aber doch auch merklich

ab, wie ja schon wegen der wesentlich verschiedenen Konstitution zu erwarten war.

Tafel IV.

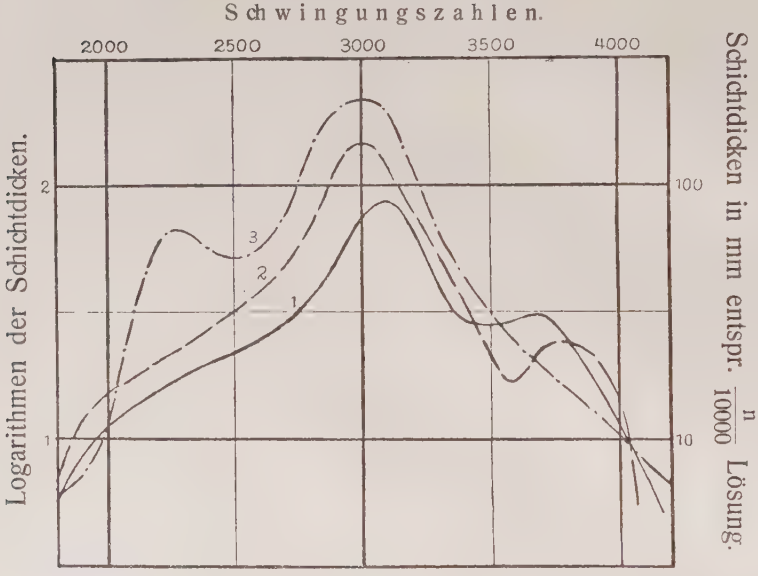


Dimethoxydiphenylmethylinden.
1 ..... in Alkohol.
2 ——— in konzentrierter Schwefelsäure.

Tafel V. Chloroformlösungen der Perchlorate aus den Triphenylmethanderivaten, hergestellt mittels Silberperchlorat und Chlorwasserstoffgas, absorbieren ähnlich wie die schwefelsauren Lösungen. Namentlich findet man hier dieselben Minima der Kurven; die Maxima sind noch weiter nach Rot hin verschoben, und deshalb ist wohl das Band bei der Photographie im Ultraviolett nicht

mehr zum Ausdruck gekommen. Wahrscheinlich ist es weiter nach links verschoben. Da durch Wasser aus den Chloroformlösungen der Perchlorate die Konden-

Tafel V.



1 ——— Perchloratlösung aus 4, 4′ Dimethoxytriphenylmethan.
2 — — — Perchloratlösung aus 3, 4, 3′, 4′ Tetramethoxytriphenylmethan.
3 — . — . Perchloratlösung aus 3, 4, 3′, 4′ Tetramethoxytriphenylmethan-4″, 5″-methylenäther.
Sämtlich in Chloroform + n Perchlorsäure.

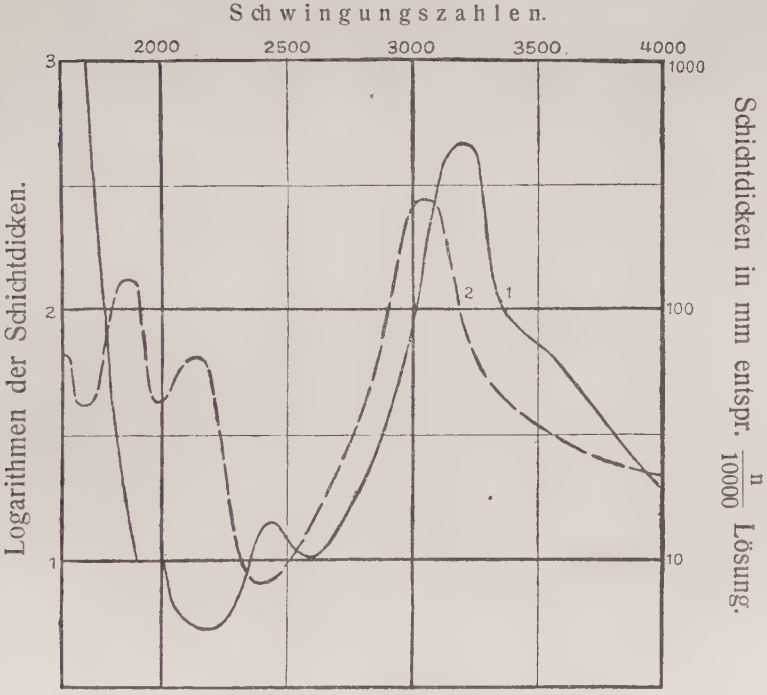
sationsprodukte nicht unverändert fällbar, also schon zum Teil zersetzt sind, dürften diese Kurven nicht unbedingt zuverlässig sein.

Tafel VI. Schließlich wurden noch die Absorptionskurven zweier nach Kauffmann[1]) dargestellten Triphenylkarbinole, nämlich von 3, 4 Dimethoxytriphenylkarbinol

[1]) Berl. Ber. **46**, 3788 (1913).

und von 2,5 Dimethoxytriphenylkarbinol, in konzentrierter Schwefelsäure bestimmt, deren Bänder bis in das sicht-

Tafel VI.



1 ——— 3, 4 Dimethoxytriphenylkarbinol in konzentrierter Schwefelsäure (rot).
2 — — — 2, 5 Dimethoxytriphenylkarbinol in konzentrierter Schwefelsäure (grün).

bare Spektrum verfolgt wurden. In diesen Lösungen sind natürlich die zugehörigen Karboniumsulfate enthalten.

B. Experimenteller Teil.

1. 4, 4' Dimethoxytriphenylmethan.

Diese Verbindung ist bereits von v. Baeyer[1]) sowie von Feuerstein[2]) dargestellt worden, was von mir anfangs übersehen worden war. Ich habe sie folgendermaßen erhalten: Die berechneten Mengen Benzaldehyd und Anisol werden tropfenweise und unter Umschütteln mit konzentrierter Schwefelsäure möglichst langsam so lange versetzt, bis eine intensive Rotfärbung eingetreten ist. Nachdem sich das Reaktionsgemisch abgekühlt hat, wird es nach etwa einer Stunde in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Aus der zurückbleibenden, gelben, öligen Substanz erhält man nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol das Kondensationsprodukt als rein weißen Körper vom Smp 100°. Die Ausbeute beträgt etwa 20 % der Theorie.

Analyse:

0,1204 g Sbst.: 0,3652 g CO_2 0,0709 g H_2O.
0,1003 g Sbst.: 0,3043 g CO_2 0,0585 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_2$: Ber.: C = 82,90 Gef.: C = 82,72, 82,74
H = 6,56 H = 6,59, 6,53.

[1]) Berl. Ber. **35**, 1200 (1902).
[2]) Berl. Ber. **35**, 3253 (1902).

2. 3, 4, 3′, 4′ Tetramethoxytriphenylmethan.

Analog der Darstellungsweise der Triphenylmethanderivate von Széki[1]) wird 1 g Benzaldehyd mit 3,2 g Veratrol in 5 ccm Eisessig gelöst und unter Schütteln mit 5 ccm Salzsäure versetzt. Man läßt das Gemisch 24 Stunden lang stehen, währenddessen sich ein Teil des gebildeten Triphenylmethanderivates ausscheidet. Dann destilliert man mit Wasserdampf und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Der gereinigte Körper bildet weiße Kriställchen vom Smp. 121° und entsteht in einer Ausbeute von etwa 30% der Theorie.

0,1362 g Sbst.: 0,3790 g CO_2 0,0778 g H_2O.
0,1173 g Sbst.: 0,3266 g CO_2 0,0680 g H_2O.
$C_{23}H_{24}O_4$: Ber.: C = 75,82 Gef.: C = 75,89, 75,94
H = 6,59 H = 6,39, 6,49.

3. 3, 4, 3′, 4′ Tetramethoxytriphenylmethan-4″, 5″ - methylenäther.

5 g Piperonal und 9,2 g Veratrol werden in 5 ccm Eisessig gelöst und so lange mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig tropfenweise versetzt, bis sich die entstandene violettrote Färbung nicht mehr vertieft. Nach 24stündigem Stehen wird mit Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destilliert. Das zurückbleibende gelbe Kondensationsprodukt liefert, aus Alkohol umkristallisiert, weiße Kriställchen vom Smp. 136° in einer Ausbeute von ungefähr 35% der Theorie.

0,1216 g Sbst.: 0,3143 g CO_2 0,0657 g H_2O.
0,1660 g Sbst.: 0,4287 g CO_2 0,0888 g H_2O.
$C_{24}H_{24}O_6$: Ber.: C = 70,58 Gef.: C = 70,49, 70,43
H = 5,89 H = 6,04, 5,98.

[1]) Berl. Ber. **44**, 1476 (1911).

4. 4, 4' Dimethoxytriphenyläthan.

Zu gleichen Mengen von Acetophenon und Anisol wird tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Sobald eine intensive Rotfärbung eingetreten ist, werden vor jedem weiteren Zusatz von Schwefelsäure Proben des Reaktionsgemisches mit Wasser versetzt. Solange dabei das Kondensationsprodukt noch rein gelb ausfällt, wird noch weiter Schwefelsäure eingetragen, bis der gelbe Farbton einer solchen Probe etwas braunstichig geworden ist, wobei man aber das Auftreten eines braunen Farbtones zu vermeiden hat. Alsdann verdünnt man das ganze Gemisch mit Wasser und destilliert mit Wasserdampf. Aus dem Rückstand erhält man das Kondensationsprodukt durch Umkristallisieren aus Alkohol als farblose Kriställchen vom Smp. 94 ° in einer Ausbeute von rund 25 %.

0,1107 g Sbst.: 0,3363 g CO_2 0,0698 g H_2O.
0,1225 g Sbst.: 0,3727 g CO_2 0,0762 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O_2$: Ber.: C = 83,02 Gef.: C = 82,86, 82,98
H = 6,92 H = 7,06, 6,96.

5. Dimethoxydiphenylmethylinden.

Diese Verbindung entsteht aus Acetophenon und Veratrol ganz analog dem Dimethoxytriphenyläthan aus Acetophenon und Anisol. Sie bildet aus Alkohol umkristallisiert weiße Kristalle vom Smp. 117 °. Die Ausbeute beträgt 25 % der Theorie.

0,1308 g Sbst.: 0,4030 g CO_2 0,0786 g H_2O.
0,1054 g Sbst.: 0,3246 g CO_2 0,0630 g H_2O.

$C_{24}H_{22}O_2$: Ber.: C = 84,21 Gef.: C = 84,03, 83,99
H = 6,58 H = 6,73, 6,69.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode; Lösungsmittel: Benzol. Konstante 53.

Lösungsmittel	Sbst.	Δ	Mol.-Gew.	Mol-Gew. ber.
19,05	0,1075	0,095	297	342.
	0,1048	0,095	290	

6. Mono-Brom-Dimethoxydiphenylmethylinden.

Zur Herstellung des Bromderivates wird eine alkoholische Lösung des Dimethoxydiphenylmethylindens mit einer alkoholischen Bromlösung bis zur beginnenden Braunfärbung versetzt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das Bromderivat rein vom Smp. 107 °.

0,1291 g Sbst.: 0,3229 g CO_2 0,0576 g H_2O.
0,1124 g Sbst.: 0,2816 g CO_2 0,0496 g H_2O.
0,1151 g Sbst.: 0,0513 g Ag Br.
0,1474 g Sbst.: 0,0653 g Ag Br.

$C_{24}H_{21}O_2Br$: Ber.: C = 68,41 Gef.: C = 68,21 68,33
H = 4,99 H = 4,99 4,94
Br = 19,00 Br = 18,97 18,86.

Die Titration des in Schwefelkohlenstoff gelösten Dimethoxydiphenylmethylindens mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung ergab den Verbrauch von 1 Mol Brom unter reichlicher Abspaltung von Bromwasserstoff.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ Br-Lösung} = 0{,}0076 \text{ g Br.}$$

0,2132 g Sbst.: Bromlösung verbraucht = 13,13 ccm
= 0,0998 g entsprechend 2 Br.
0,1963 g Sbst.: Bromlösung verbraucht = 12,08 ccm
= 0,0918 g entsprechend 2 Br.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode; Lösungsmittel: Benzol. Konstante 53.

Lösungsmittel	Sbst.	Δ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
18,47	0,1005	0,070	389	421
	0,1040	0,075	376	

7. Kondensationsversuche verschiedener Aldehyde und Ketone mit Phenoläthern.

Formaldehyd und Veratrol wurden dadurch kondensiert, daß entweder in eine 35%ige mit der berechneten Menge Veratrol versetzte wäßrige Formaldehyd-Lösung Chlorwasserstoffgas oder in ein Gemisch von Veratrol und konzentrierter Salzsäure gasförmiger Formaldehyd eingeleitet wurde. Nach Destillation mit Wasserdampf und Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man eine weiße Substanz vom Smp 226°, aber nur in einer sehr geringen Ausbeute von ungefähr 2%.

Die Kondensationen mit Acetaldehyd und sämtlichen oben bereits aufgezählten Ketonen wurden entweder mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt, oder es wurden beide Komponenten in Eisessig gelöst und Chlorwasserstoffgas eingeleitet, oder nach der Methode von Széki[1]) nur konzentrierte Salzsäure hinzugefügt.

8. Perchlorate der Kondensationsprodukte.

Nur aus 3, 4, 3′, 4′ Tetramethoxytriphenylmethan-4″, 5″-methylenäther ließ sich ein festes Perchlorat gewinnen. Dieses sauerstoffreichste Kondensationsprodukt löste sich in 70%iger Überchlorsäure mit tief violettroter Farbe und schied beim vorsichtigen Zusatz von Wasser unter Rühren eine gut kristallisierte violettrote Substanz ab, die zwecks Entfernung der adhärierenden Perchlorsäure bis zur neutralen Reaktion des Filtrates ausgewaschen, der Zusammensetzung $(C_{24}H_{24}O_6)_{10-12} \cdot HClO_4$ entsprach.

Die Chlorbestimmung des auf diese Weise dargestellten Perchlorates im Bombenrohr ergab folgende Resultate:

[1]) Berl. Ber. **44**, 1476 (1911).

0,1511 g Sbst.: 0,0046 g AgCl.
0,1542 g Sbst.: 0,0048 g AgCl.

$(C_{24}H_{24}O_6)_{10} \cdot HClO_4$: Ber.: $HClO_4$ = 2,40
$(C_{24}H_{24}O_6)_{11} \cdot HClO_4$: Ber.: $HClO_4$ = 2,23
$(C_{24}H_{24}O_6)_{12} \cdot HClO_4$: Ber.: $HClO_4$ = 2,05
Gef.: $HClO_4$ = 2,26; 2,24.

Eine bestimmte Entscheidung, ob 10, 11 oder 12 Mol des Kondensationsproduktes mit 1 Mol Überchlorsäure verbunden sind, konnte wegen der geringen Differenzen im Gehalt von ClO_4H nicht getroffen werden.

Gegen Wasser ist das Perchlorat sehr beständig; durch Natriumkarbonat wird es langsam unter Braunfärbung zersetzt, schneller durch Ammoniak und Natronlauge. Mit Alkohol übergossen, wird es unter Entfärbung in seine Komponenten gespalten.

Um noch andere Perchlorate darzustellen, wurden die meisten der hier behandelten methoxylierten Triphenylmethane in Chloroform gelöst, mit überschüssigem Silberperchlorat versetzt und trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Dabei färbten sich die Lösungen zwar intensiv violettrot, wurden aber durch Schütteln mit Wasser augenblicklich unter Braunfärbung zersetzt. Nach Abdunsten des Chloroforms derartiger violettroter Lösungen blieben nur dunkle zähe Massen zurück, die sich auch bei Berührung mit Wasser braun färbten. Wahrscheinlich waren durch die entstandene wasserfreie Überchlorsäure die methoxylierten Triphenylmethane teilweise oxydiert worden, vielleicht zu Triphenylkarbinolen.

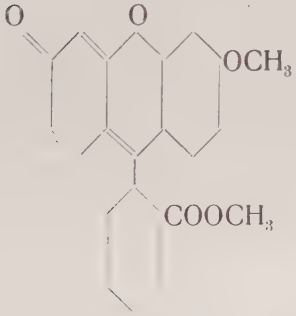
II.

Zur Kenntnis der Fluoresceinäther.

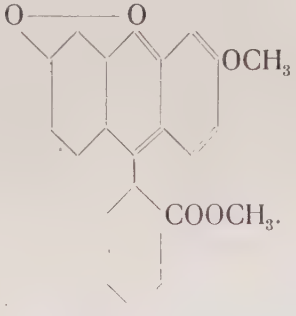
1. Über die zwei Formen des chinoiden Fluoresceindimethyläthers.

Bekanntlich leitet sich vom Fluorescein ein farbiger chinoider Dimethyläther ab, der entweder nach O. Fischer und Hepp[1]) aus Fluorescein, Jodmethyl und methylalkoholischem Kali oder nach Kehrmann[2]) aus Fluoresceinmethylester und Dimethylsulfat in Nitrobenzollösung entsteht. Die Konstitution dieses Dimethyläthers wird entweder nach O. Fischer und Hepp im Sinne der alten Auffassung p-chinoid (Formel I), oder nach Kehrmann o-chinoid als ein inneres Oxoniumsalz (Formel II) gedeutet.

I.



II.



Wie Kehrmann[3]) fand, existiert dieser Äther, der in orangegelben Nädelchen kristallisiert, in zwei Formen, von denen die eine bei 177°, die andere bei 208° schmilzt. Fischer und Hepp[4]) jedoch konnten nach

[1]) Berl Ber. **28**, 396 (1895).
[2]) Berl. Ber. **42**, 877 (1909).
[3]) Berl. Ber. **46**, 3034 (1913).
[4]) Berl. Ber. **46**, 1951 (1913).

ihrer Methode nur die höher schmelzende Form darstellen. Die beiden von Kehrmann beschriebenen Modifikationen erinnern in ihren gegenseitigen Beziehungen sehr an die Methylphenylpikramide mit dem Smp. 108° und 128°, die von A. Hantzsch[1]) als Isomere erwiesen und wegen ihrer optischen Identität als „Homochromisomere" bezeichnet worden sind. Es war daher interessant, eine genauere Untersuchung der beiden Formen anzustellen.

Der Fluoresceindimethyläther wurde nach beiden obigen Vorschriften hergestellt, wobei zwecks besserer Ausbeute das Fluorescein vorher durch Darstellung des Diacetats und Verseifung desselben mit methylalkoholischem Kali nach dem Verfahren von O. Fischer und Hepp gereinigt wurde. Aber in Übereinstimmung mit den Befunden dieser Autoren wurde nach ihrer Methode auch nach dreifacher Wiederholung stets die hoch schmelzende Form erhalten. Die niedrig schmelzende konnte nur durch Methylieren von Fluoresceinmethylester mit Dimethylsulfat nach Kehrmann erhalten werden, der auch diese Form auf gleiche Weise gewonnen hatte. Aber trotz dreimaliger Wiederholung dieser Methode konnte hierbei die niedrig schmelzende Form nur einmal, dann aber ausschließlich ohne die höher schmelzende Modifikation in einer Ausbeute von ungefähr 2% gewonnen werden.

Besonders bemerkenswert ist die große Stabilität beider Formen in fast allen indifferenten Lösungsmitteln. Aus Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, Benzol oder Essigsäure lassen sich beide ohne Veränderung des Schmelzpunktes beliebig oft umkristallisieren. Der tief schmelzende Äther schmolz stets, sogar dann, wenn seine Lösungen mit Spuren der festen hoch schmelzenden Form geimpft worden waren, nach dem Auskristallisieren un-

[1]) Berl. Ber. **43**, 1651 (1910); **44**, 2001 (1911); **45**, 360 (1912).

verändert bei 177°, wie auch der hoch schmelzende Äther in gleicher Weise behandelt stets wieder bei 208° schmolz.

Um so eigentümlicher ist das Verhalten der beiden Fluoresceindimethyläther gegenüber Essigester. Wird die bei 177° schmelzende Form mit Essigester, der durch Destillation nochmals gereinigt war, übergossen, so erhöht sich schon bei Berührung mit demselben der Schmelzpunkt auf 194°. Und wenn die beiden Modifikationen aus Essigester umkristallisiert werden, so liefern sie beide dasselbe bei 194° schmelzende Produkt in Form von dunkelroten Prismen, die aber beim Zerreiben dieselbe Farbe zeigen wie die orangegelben Nädelchen. Die dunkelrote Farbe wird daher wohl nur durch eine größere Kompaktheit der Kristalle hervorgerufen worden sein. Diese Umwandlung war aber nur mittels Essigester und durch kein anderes Lösungsmittel möglich; auch konnte die bei 208° schmelzende Form ebenso wie die bei 177° schmelzende nur in den bei 194° schmelzenden Zustand übergeführt werden, denn dieser Schmelzpunkt blieb beim weiteren Umkristallisieren aus Essigester, aber auch aus anderen Lösungsmitteln konstant.

Die bei 194° schmelzende Substanz ist demnach wohl eine lockere Verbindung der bei 177 und der bei 208° schmelzenden Form. Das wird bereits durch diese Entstehung wahrscheinlich, wonach jede der beiden Formen durch Essigester in dasselbe Lösungsgleichgewicht umgewandelt wird. Damit stimmt überein, daß, obgleich die tiefer schmelzenden Formen bekanntlich auch leichter löslich sind als die höher schmelzenden, doch die beiden Formen in Essigester die gleiche Löslichkeit besitzen.

0,1002 g der tief schmelzenden und 0,1201 g der hoch schmelzenden Modifikation wurden mit je 10 ccm Essigester übergossen und 4 Stunden mit der Maschine geschüttelt. Je 5 ccm Lösung ergaben dann 0,0439 g und 0,0433 g kristallisierten Rückstand vom Smp. 194°.

Dafür, daß die Substanz vom Smp. 194° eine lockere Verbindung der beiden Isomeren ist, spricht weiterhin das Verhalten der Form vom Smp. 177° bei höheren Temperaturen. Denn wie schon Kehrmann[1]) beobachtete, und bestätigt werden konnte, schmolz sie zwar bei 177°, erstarrte dann aber bei dieser Temperatur wieder und schmolz nunmehr von neuem erst bei 194°. Bringt man nun aber nach Abkühlung das Schmelzröhrchen wieder auf diese Temperatur, so fand eine weitere Erhöhung des Schmelzpunktes auf 208° statt. Auch die aus Essigester umkristallisierten dunkelroten Prismen vom Smp. 194° schmolzen nach dem Wiedererstarren, also das zweite Mal, ebenfalls bei 208°. Hiernach geht die bei 177° schmelzende Form über einen bei 194° schmelzenden Zustand in die bei 208° schmelzende Form über; was nur so erklärt werden kann, daß als Zwischenprodukt eine lockere Verbindung der beiden Isomeren vom Smp. 194° durch partielle Umwandlung der bei 177° schmelzenden Form in die bei 208° schmelzende entstanden ist.

2. Ursache der Verschiedenheit der beiden Formen.

Da die beiden Formen des Fluoresceindimethyläthers von den meisten Lösungsmitteln unverändert gelöst werden und auch durch Keime sich nicht ineinander umwandeln lassen, kommt die von Bijlmann für die zwei Methylphenylpikramide[2]) und die beiden Isozimtsäuren[3]) vertretene, inzwischen aber bereits von A. Hantzsch[4]) und H. Stobbe[5]) widerlegte Auffassung

[1]) Berl. Ber. **46**, 3034 (1913).
[2]) Berl. Ber. **43**, 834, 1651, 3153 (1913).
[3]) Berl. Ber. **42**, 183, 1443 (1909); **43**, 568 (1910).
[4]) Berl. Ber. **44**, 2007 (1911).
[5]) Berl. Ber. **44**, 2739 (1911).

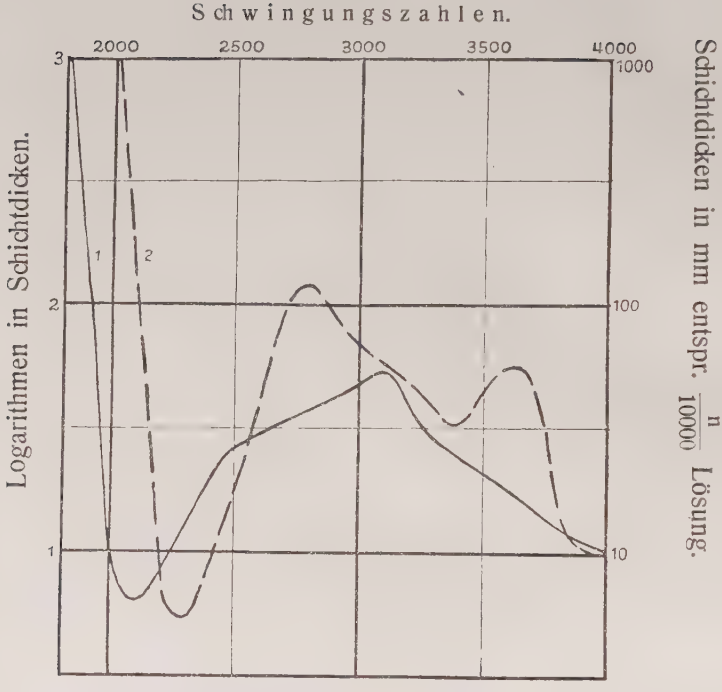
hier überhaupt nicht in Betracht, die beiden Fluoresceindimethyläther als Polymorphe anzusehen.

Die zweite Möglichkeit, sie als Polymere zu deuten, ist nach ihrem ganzen Verhalten ebenfalls ausgeschlossen; denn beide sind einander in allen ihren Eigenschaften bis auf ihre Löslichkeitsverhältnisse so ähnlich, wie dies bei Verschiedenheit ihrer Molekulargröße nicht der Fall sein könnte. Deshalb ist hier nur als drittes und letztes möglich: die beiden Formen des Fluoresceindimethyläthers sind wie die beiden Isozimtsäuren und Methylphenylpikramide wahre Isomere.

Am einfachsten wäre diese Isomerie durch die Annahme einer Strukturisomerie im Sinne der zu Anfang (Seite 37) angeführten Formeln zu erklären, wonach die eine Form der p-chinoide Äther und die andere das o-chinoide Phenolbetain wäre. Allein dem widerspricht die merkwürdige Tatsache, daß beide Formen in methylalkoholischer Lösung nach der beifolgenden Tafel VII optisch identisch sind. Damit wird die Auffassung dieser zwei Formen als strukturisomere o- und p-Chinoide mindestens sehr unwahrscheinlich.

Ganz unabhängig von jeder Erklärung ist aber die Tatsache, daß die beiden Fluoresceindimethyläther wegen ihrer optischen Identität einen neuen Fall der von A. Hantzsch als „Homochromisomerie“ bezeichneten Isomerie darstellen, die bei sehr großer Ähnlichkeit des physikalischen Verhaltens und anscheinender Identität des chemischen Verhaltens optisch identisch sind. Hierher gehören auch die zwei Methylphenylpikramide. Und wie die Isomerie der beiden Methylphenylpikramide, so muß auch die der Fluoresceindimethyläther vorläufig noch unerklärt bleiben.

Tafel VII.



Fluoresceindimethyläther vom Smp. 177° und 208°.
1 ——— in Methylalkohol.
2 — — — in konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salzsäure.

3. Über die Oxoniumsalze der Fluoresceinäther.

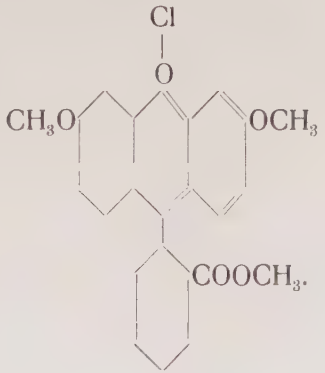
Die beiden Isomeren des Fluoresceindimethyläthers bilden nach Kehrmann[1]) mit Salzsäure und Schwefelsäure Salze, denn sie lösen sich nicht nur in konzentrierter Schwefelsäure, sondern auch schon in verdünnter Salzsäure mit rein gelber Farbe auf. Doch sind diese Oxoniumsalze so unbeständig, daß sie nicht isoliert werden können. Auch beim Einleiten von Chlorwasser-

[1]) Berl. Ber. **42**, 877 (1909).

stoffgas in die Chloroformlösung der Äther fällt kein Salz aus, sondern es findet nur ein Farbumschlag der orangefarbenen Lösung nach gelb, also auffallenderweise eine Farberhöhung bei der Salzbildung statt. Nach dem Abdunsten des Chloroforms bleibt aber der unveränderte Äther zurück. Die Existenz des Hydrochlorids in konzentrierter Salzsäure und die des Sulfats in konzentrierter Schwefelsäure läßt sich aber optisch dadurch nachweisen, daß diese untereinander optisch identischen Lösungen nach Tafel VII wesentlich anders als der freie Äther, aber äußerst ähnlich absorbieren wie das anschließend behandelte

4. Chlorid des Fluoresceintrimethyläthers.

Nach Kehrmann[1]) bildet nämlich der Fluoresceintrimethyläther ein isolierbares Oxoniumchlorid, dem die folgende Formel erteilt wird:



Hergestellt wird das Chlorid entweder aus dem farblosen laktoiden Fluoresceindimethyläther, Methylalkohol und konzentrierter rauchender Salzsäure[2]) oder

[1]) Berl. Ber. **42**, 878 (1909).
[2]) Ann. Chem. **372**, 327 (1910).

aus dem roten chinoiden Fluoresceindimethyläther und Dimethylsulfat in Nitrobenzollösung durch Aussalzen der Lösung des methylschwefelsauren Salzes mit Kochsalz[1]). Nach beiden Methoden erhält man es als bläulichschimmernde Kristallblättchen, die aber keinen konstanten Schmelzpunkt besitzen, sondern sich zwischen 110 und 125° unter Aufschäumen zersetzen.

Von Kehrmann und von v. Liebig ist dieses Chlorid bereits eingehend untersucht worden, jedoch mit so abweichenden Resultaten, daß eine nochmalige Untersuchung geboten war.

Nach Kehrmann[2]) bildet das Chlorid mit Wasser eine klare Lösung, aus der durch Schütteln mit Äther nichts extrahiert werden kann, und die sich erst nach längerem Stehen unter Ausscheidung eines noch unbekannten Niederschlages zersetzt. Auch nach Zusatz von Natriumacetat scheidet sich erst nach geraumer Zeit, schneller dagegen durch Natriumkarbonat und Ammoniumkarbonat zuerst das Karbinol aus, das aber sehr rasch weiter in farblosen benzoiden Fluoresceindimethyläther und Methylalkohol gespalten wird. Alkalikarbonate und Ammoniak verseifen das Chlorid nach einiger Zeit direkt zu Fluoresceindimethyläther und Methylalkohol ohne vorherige Karbinolausscheidung.

Zufolge der Leitfähigkeit verhält sich das Chlorid in wäßriger Lösung nach Kehrmann als ein Oxoniumsalz, das sich allerdings rasch unter weitgehender Hydrolyse zersetzt.

Nach Kehrmanns Analyse enthält es nur ein Atom Chlor, wenn auch die Existenzfähigkeit mehrsäuriger Chloride nicht angezweifelt wird.

$C_{23}H_{19}O_5Cl$: Ber.: Cl = 8,64 Gef.: Cl = 8,78, 8,37, 7,64.

[1]) Berl. Ber. **42**, 878 (1909)
[2]) Ann. Chem. **372**, 328 (1910)

Demgegenüber gilt nach v. Liebig[1]) folgendes: Schon aus der wäßrigen Lösung des Chlorids läßt sich mittels Äther stets farbloser laktoider Fluoresceindimethyläther vom Smp. 198° extrahieren.

Außerdem wurden von v. Liebig statt des neutralen Chlorids stets saure Chloride mit Kristall-Methylalkohol erhalten, beispielsweise bei folgendem Versuch:[2])

20 g des Rohchlorids wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und im geschlossenen Gefäß einige Zeit stehen gelassen, wobei sich eine beträchtliche Menge farbloser Fluoresceindimethyläther ausschied. Nach Filtration wurde durch Äther ein saures Chlorid ausgefällt von folgender Zusammensetzung:

$(C_{23}H_{20}O_6)_2$, 3 HCl + CH_3OH + 2 H_2O

Ber.: Cl = 11,07 Gef.: Cl = 11,24.

Von diesem Chlorid wurden 5 g in 15 ccm Wasser auf dem Wasserbad gelöst und ergaben dann das neutrale Chlorid, aber von der folgenden Formel:

$C_{23}H_{20}O_6$, HCl + CH_3OH + 2 H_2O.

Ber.: Cl = 7,16 Gef.: Cl = 7,12.

Beide Chloride lösen sich nach H. v. Liebig in kaltem Wasser klar auf; die Lösung des ersteren ist ziemlich beständig, die des letzteren zersetzt sich dagegen rasch beim Stehen und Erwärmen.

Das von mir nach den beiden von Kehrmann angegebenen Methoden dargestellte Chlorid löst sich, nachdem es viermal aus methylalkoholischer Lösung durch Äther gefällt und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert war, leicht in Wasser klar auf und trübt sich erst nach längerer Zeit. Der Chlorgehalt entspricht aber etwa einem von v. Liebig analysierten sauren Chlorid

[1]) J. pr. Ch. **88**, 31 (1913).
[2]) Berl. Ber. **46**, 2736 (1913).

$(C_{23}H_{20}O_6)_2$, $3\,HCl + CH_3OH + 2\,H_2O$.

Titration nach Volhard.

0,1377 g Substanz: 4,37 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ Lösung.

0,2411 g Substanz: 7,69 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ Lösung.

Ber.: Cl = 11,07. Gef.: Cl = 11,27, 11,33.

Durch nochmaliges Umkristallisieren aus reinem Wasser wurde das neutrale Chlorid erhalten, das sich aber in Wasser nicht wieder klar auflöste.

Titration nach Volhard:

0,1348 g Substanz: 3,22 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ Lösung.

0,1385 g Substanz: 3,32 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ Lösung.

$C_{23}H_{19}O_5Cl$. Ber.: Cl = 8,64. Gef.: Cl = 8,48, 8,52.

Aus den wäßrigen Lösungen beider Chloride konnte mittels Äther stets farbloser laktoider Fluoresceindimethyläther extrahiert werden.

Durch Natriumbikarbonat, Ammoniumkarbonat, Natriumkarbonat und Ammoniak wurden beide Chloride quantitativ zu Fluoresceindimethyläther und Methylalkohol verseift.

0,2575 g Chlorid wurden in Wasser gelöst, überschüssiges Natriumbikarbonat zugegeben und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des letzteren blieben 0,2158 g farbloser Dimethyläther vom Smp. 198° zurück, nur verunreinigt durch eine Spur roten Dimethyläthers, was 99,7 % der berechneten Menge entspricht.

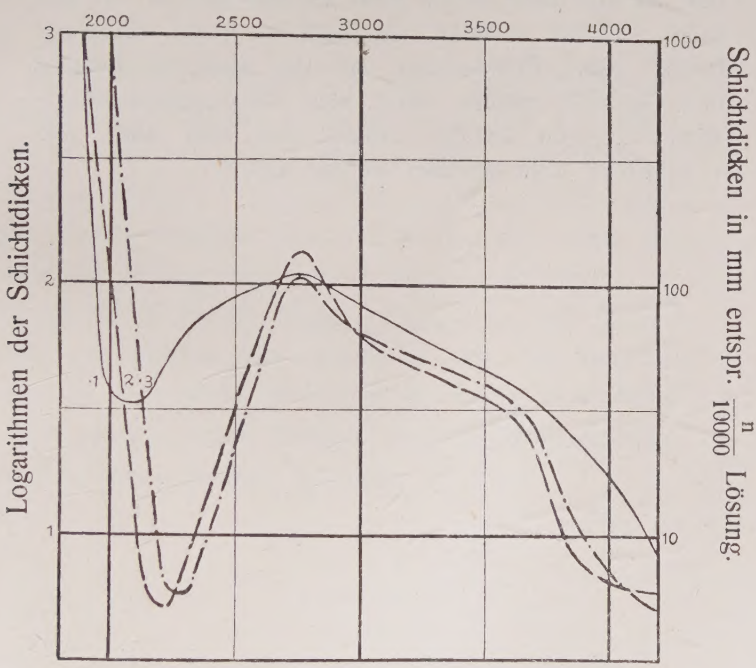
Im Vakuumexsikkator geben beide Chloride auch über Natronkalk keinen Chlorwasserstoff ab.

Das Absorptionsspektrum dieses Trimethyläther-Chlorids (Tafel VIII) ist in dem kaum dissoziierend und hydrolysierend wirkenden Amylalkohol fast identisch mit dem in konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure und

zeigt fast das gleiche Farbband wie die Lösungen des Dimethyläthers in konzentrierten Säuren. In Methylalkohol ist das Farbband aber sehr geschwächt und die Absorption auch sonst verändert, zweifellos weil das

Tafel VIII.

Schwingungszahlen.



Chlorid des Fluoresceintrimethyläthers.

1 ——— in Methylalkohol.
2 – – – in Amylalkohol.
3 – . – . in konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Schwefelsäure.

Chlorid darin, wie auch in Wasser, zufolge der hier nicht angeführten Leitfähigkeitsmessungen sehr stark in seine Komponenten gespalten ist.

Das normale Chlorid ist also nach den obigen Versuchen in wäßriger Lösung bei weitem weniger beständig, wie Kehrmann annimmt. Es scheint, als ob letzterer das saure Chlorid unter den Händen gehabt hat, zumal da das Salz nach seiner Vorschrift durch Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure gereinigt wird, und da auf diese Weise nach meinem Befund nur das saure Chlorid entsteht. Unaufgeklärt bleibt allerdings hierbei seine Behauptung, daß der wäßrigen Lösung des Chlorids mittels Äther kein Fluoresceindimethyläther entzogen werden könne, die aber auch von v. Liebig nicht bestätigt werden konnte.

Lebenslauf.

Ich, Fritz Chemnitius, evangelischer Konfession, wurde am 3. Oktober 1889 als Sohn des Kaufmanns Otto Chemnitius zu Erfurt geboren. 1899–1902 besuchte ich das Königliche Gymnasium zu Erfurt, 1902—1909 das Großherzogliche Gymnasium zu Jena. Nach bestandener Reifeprüfung war ich zunächst ein Jahr bei der Privatbank zu Gotha, Filiale Erfurt, tätig und begann dann das Studium der Chemie in Jena. Im Sommersemester 1911 begab ich mich nach Leipzig, woselbst ich das Verbandsexamen ablegte, und im Wintersemester 1915/16 meine Studien beendete.